

10/537804

URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ



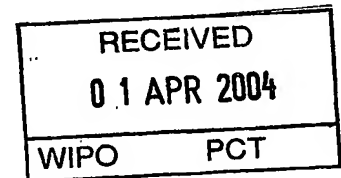
PCT/JP 03/15904

11. 3. 2004

ZAŚWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION
Anan-Shi, Japonia



złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.”

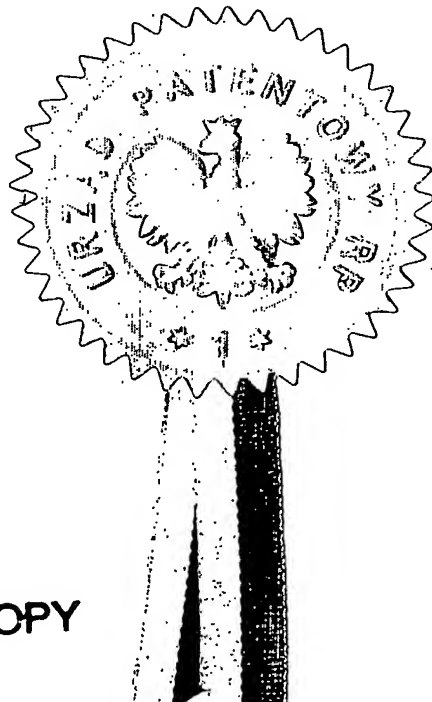
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357701.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

inż. Barbara Zabzyk
Naczelnik



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal, na drodze krystalizacji ze środowiska nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora. Produkt wytwarzany sposobem według wynalazku jest przydatny między innymi jako podłoże do epitaksji do wytwarzania przyrządów optoelektronicznych.

Urządzenia optoelektroniczne oparte na azotkach wytwarzane są zwykle na podłożach z szafiru lub węgla krzemu, różnych od osadzanych warstw azotkowych (tzw. heteroepitaksja). W najczęściej stosowanej metodzie MOCVD osadzanie GaN prowadzone jest z amoniaku i związków metalorganicznych z fazy gazowej, zaś osiągane szybkości wzrostu powodują, że nie jest możliwe otrzymanie warstwy objętościowej. Zastosowanie warstwy buforowej powoduje obniżenie powierzchniowej gęstości dyslokacji, lecz nie bardziej niż do ok. $10^8/\text{cm}^2$. Do wytwarzania monokrystalicznego objętościowego azotku galu zaproponowano inną metodę, polegającą na osadzaniu epitaksjalnym z wykorzystaniem halogenków w fazie gazowej (HVPE) ["Optical patterning of GaN films" M.K.Kelly, O.Ambacher, Appl. Phys. Lett. 69 (12) (1996) oraz "Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes" W.S.Wrong, T. Sands, Appl. Phys. Lett. 75 (10) (1999)]. Metoda ta pozwala na wytworzenie podłoża GaN o średnicy dwóch cali, których jakość nie jest jednak wystarczająca dla laserów półprzewodnikowych, ponieważ powierzchniowa gęstość dyslokacji (defektów) nadal wynosi od ok. 10^7 do ok. $10^9/\text{cm}^2$. Ostatnio, do obniżenia gęstości dyslokacji stosuje się metodę bocznego narastania epitaksjalnego (ELOG). W metodzie tej na podłożu szafirowym tworzy się najpierw warstwę GaN, na której osadza się warstwę z SiO_2 w formie pasków lub siatki. Na tak przygotowanym podłożu można z kolei prowadzić boczne narastanie GaN, prowadzące do obniżenia gęstości dyslokacji do ok. $10^7/\text{cm}^2$. Wzrost objętościowych kryształów azotku galu oraz innych metali grupy XIII (IUPAC, 1989) jest niezwykle trudny. Standardowe metody krystalizacji z roztopu i metody sublimacyjne nie znajdują zastosowania ze względu na rozkład azotków na metale i N_2 .

W metodzie HNP [„Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides” S.Porowski *et al.*, Inst. Phys. Conf. Series, 137, 369 (1998)] rozkład ten jest hamowany poprzez zastosowanie atmosfery azotu pod wysokim ciśnieniem. Wzrost kryształów jest prowadzony w stopionym galu, a więc w fazie ciekłej i umożliwia otrzymanie płytek GaN o rozmiarach rzędu 10 mm. Aby osiągnąć wystarczającą rozpuszczalność azotu w galu konieczne jest zastosowanie temperatur rzędu 1500°C oraz ciśnień rzędu 1500 MPa.

W innym znanym sposobie w celu obniżenia temperatury i ciśnienia procesu wzrostu, zaproponowano zastosowanie nadkrytycznego amoniaku. W szczególności pokazano, że możliwe jest otrzymanie krystalicznego azotku galu poprzez syntezę z galu i amoniaku, o ile do tego ostatniego wprowadzi się amidki metali alkalicznych (KNH_2 lub LiNH_2). Procesy były prowadzone przy temperaturach do 550°C i ciśnieniach do 500 MPa, zaś uzyskane kryształy miały rozmiary rzędu 5 μm [„AMMONO method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth” R.Dwiliński *et al.*, Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, <http://nsr.mij.mrs.org/3/25>].

Przy zastosowaniu nadkrytycznego amoniaku udało się również uzyskać rekrytalizację azotku galu w obszarze materiału źródłowego, jakim był drobnokrystaliczny GaN [„Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia” J.W.Kolis *et al.*, J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]. Zasadniczym czynnikiem umożliwiającym ową rekrytalizację było wprowadzenie do nadkrytycznego amoniaku amidku (KNH_2) i jednocześnie niewielkiej ilości halogenku (KI). W procesach prowadzonych w temperaturze 400°C i ciśnieniu 340 MPa otrzymano kryształy GaN o rozmiarach rzędu 0,5 mm. Nie udało się jednak zaobserwować transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze, a w szczególności wzrostu na zarodkach.

Żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych zależy w sposób zasadniczy od jakości krystalicznej aktywnych optycznie warstw, a w szczególności od powierzchniowej gęstości dyslokacji. Dla laserów półprzewodnikowych opartych na GaN korzystne jest obniżenie gęstości dyslokacji w podłożowej warstwie GaN do poniżej $10^6/\text{cm}^2$, co jest niezwykle trudne w stosowanych obecnie metodach.

Przemysłowa produkcja urządzeń optoelektronicznych wymaga wykorzystania standaryzowanych podłoży do epitaksji (ang. *templates*) z azotku zawierającego gal, o powierzchni większej niż 1 cm^2 . Wytworzenie takich podłoży dotychczasowymi sposobami jest stosunkowo kosztowne i czasochłonne.

Stąd też, głównym celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie nowego sposobu wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, wolnego od ograniczeń występujących w dotychczasowych sposobach.

Cel ten osiągnięto poprzez opracowanie sposobu według wynalazku.

Sposób wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal, w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że metaliczny gal stosuje się jako materiał źródłowy, pierwiastki grupy I i/lub ich mieszaniny, i/lub ich związki, zwłaszcza zawierające azot i/lub wodór - jako mineralizator, zaś mineralizator wraz z amoniakiem pełni rolę rozpuszczalnika amoniakalnego, i po przeprowadzeniu rozpuszczalnika w stan nadkrytyczny, w układzie zamkniętym w pierwszym etapie przeprowadza się materiał źródłowy z postaci metalicznej w polikrystaliczny azotek galu, a następnie w drugim etapie stopniowo rozpuszczając materiał źródłowy prowadzi się krystalizację azotku galu na co najmniej jednym monokrystalicznym zarodku w temperaturze wyższej i/lub przy ciśnieniu niższym niż przy rozpuszczaniu materiału źródłowego, otrzymując objętościowy monokrystaliczny azotek galu.

W sposobie według wynalazku, prowadzonym w układzie zamkniętym, w każdym etapie procesu wyodrębnia się dwie strefy temperaturowe, przy czym w strefie rozpuszczania umieszcza się materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji co najmniej jeden monokrystaliczny zarodek.

W sposobie według wynalazku, strefa rozpuszczania usytuowana jest wyżej niż strefa krystalizacji.

Zgodnie z wynalazkiem, w pierwszym etapie ogranicza się konwekcję i transport chemiczny między obu strefami oraz ogranicza się stopień nasycenia roztworu nadkrytycznego względem rozpuszczalnych form galu, regulując szybkość wzrostu temperatury oraz jej wartość w strefie rozpuszczania oraz stosując tygle z metalicznym galem o niewielkim stopniu otwarcia.

W pierwszym etapie, w strefie rozpuszczania utrzymuje się temperaturę wyższą niż temperatura w strefie krystalizacji.

Korzystnie w sposobie według wynalazku, szybkość wzrostu temperatury w strefie rozpuszczania na początku pierwszego etapu wynosi od około 0,2 do 2,5°C / min, a następnie utrzymuje się temperaturę w strefie rozpuszczania na poziomie powyżej 350°C, korzystnie powyżej 450°C.

Zgodnie z wynalazkiem, w pierwszym etapie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której zarodki nie ulegają rozpuszczaniu lub ulegają rozpuszczeniu w jedynie niewielkim stopniu.

Korzystnie, w pierwszym etapie w strefie krystalizacji temperatura jest nie wyższa niż 350°C, korzystnie nie wyższa niż 300°C.

W sposobie według wynalazku, na początku drugiego etapu gwałtownie odwraca się gradient temperatury między strefami i w drugim etapie wymusza się konwekcję oraz transport masy między strefami.

Korzystnie, szybkość wzrostu temperatury w strefie krystalizacji na początku w drugiego etapu wynosi od około 1,5 do 2,5°C / min , a po osiągnięciu stanu przesycenia roztworu nadkrytycznego w strefie krystalizacji względem rozpuszczalnych form galu utrzymuje się temperaturę w strefie krystalizacji na stałym poziomie.

Korzystnie, zgodnie z wynalazkiem, w momencie rozpoczęcia drugiego etapu pierwszy etap nie jest jeszcze zakończony.

Korzystnie, w drugim etapie w strefie rozpuszczania utrzymuje się temperaturę niższą niż temperatura w strefie krystalizacji.

Korzystnie, w drugim etapie w strefie krystalizacji temperatura jest nie niższa niż 350°C, korzystnie nie niższa niż 400°C, korzystnie wynosi 500 do 550°C.

Sposób według wynalazku korzystnie polega na tym, że

- do autoklawu wprowadza się mineralizator, a następnie w strefie rozpuszczania autoklawu umieszcza się metaliczny gal jako materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji autoklawu umieszcza się co najmniej jeden zarodek, po czym wprowadza się do autoklawu amoniak,
- następnie rozpuszczalnik amoniakalny przeprowadza się w roztwór nadkrytyczny, przy czym różnicuje się temperaturę w obu strefach autoklawu tak, że w strefie rozpuszczania stopniowo i selektywnie podwyższa się temperaturę powodując co najmniej częściową reakcję pomiędzy metalicznym galem i nadkrytycznym rozpuszczalnikiem, a jednocześnie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę poniżej temperatury rozpuszczania monokrystalicznego azotku galu (zarodka/zarodków),
- następnie w strefie rozpuszczania podwyższa się temperaturę do stałej wartości, w której wytwarza się w strefie rozpuszczania polikrystaliczną formę azotku galu, utrzymując nadal w strefie krystalizacji temperaturę, w której zarodki rozpuszczają się z zanedbywalną szybkością.
- po uzyskaniu polikrystalicznego azotku galu w strefie rozpuszczania, szybko zmienia się gradient temperatury w autoklawie i wymusza się transport chemiczny pomiędzy strefami poprzez podwyższenie temperatury strefy krystalizacji do wartości wyższej niż stała temperatura w strefie rozpuszczania i prowadzi się krystalizację GaN na zarodku / zarodkach

Powyższy sposób wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku galu według wynalazku zapewnia możliwość uzyskania w pojedynczym procesie monokrystalicznego azotku galu o objętości wystarczającej do wytworzenia większej ilości podłoży do epitaksji o wyjątkowo niskim poziomie

gęstości dyslokacji i jednolitych własnościach w całej objętości, umożliwiając ich standaryzację.

Jednocześnie, w sposobie według wynalazku zmniejszone istotnie zostały ograniczenia związane z czystością oraz dostępnością materiału źródłowego.

W korzystnym wykonaniu, podłoże według wynalazku cechuje się tym, że powierzchniowa gęstość dyslokacji zbliżona jest do $10^4/\text{cm}^2$ przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec (dla wiązki Cu K α_1).

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada gęstość dyslokacji zbliżoną do $10^4/\text{cm}^2$ przy jednoczesnej szerokości połówkowej refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) (Cu K α_1) poniżej 60 arcsec, gwarantującej odpowiednią jakość i żywotność optycznych urządzeń półprzewodnikowych wytwarzanych przy jego użyciu.

Obecny wynalazek jest zilustrowany na załączonym rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$) od ciśnienia dla $T=400^\circ\text{C}$ i $T=500^\circ\text{C}$, Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w jednym przykładzie realizacji sposobu według wynalazku, Fig. 3 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w innym przykładzie realizacji sposobu według wynalazku, Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych w niniejszym wynalazku, zaś Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu sposobem według wynalazku.

W niniejszym wynalazku uzyskuje się wzrost monokrystalicznego azotku zawierającego gal wytwarzając transport chemiczny w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym. Jest to więc technika krystalizacji z roztworu o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalazku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

Azotek zawierający gal jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGa_xN_{1-x}, InGa_xN_{1-x} oraz związek czteroskładnikowy AlInGa_{1-x-y-z}N, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

Prekursor azotku zawierającego gal jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto mogącą zawierać metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym

Materiałem źródłowym zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HNP, metodą HVPE lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

Mineralizatorem jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

Rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu NH_3 lub jego pochodnych NH_2^- , NH^{2-} otaczają centralnie położony gal.

Nadkrytyczny roztwór amoniakalny oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

Rozpuszczalność: Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast **dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym

rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

Przesycenie: Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to **przesycenie** nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

Transport chemiczny azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

Zarodek został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od 10^{16} do $10^{21}/\text{cm}^3$ nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w

którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

Spontaniczna krystalizacja z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje jednak również wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

Selektywna krystalizacja na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zanedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a razem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

Temperatura i ciśnienie reakcji: W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

Autoklaw zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Do realizacji sposobu według wynalazku korzystnie jest zastosować następujące urządzenie, przedstawione schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4, bliżej omówionym w dalszej części opisu.

Metoda MOCVD (Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition) oznacza sposób osadzania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej, w której w przypadku azotku galu jako substraty stosuje się amoniak i metalorganiczne związki galu.

Metoda HVPE (Halide Vapor Phase Epitaxy) oznacza sposób osadzania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej, w której w przypadku azotków jako reagenty stosuje się halogenki metali oraz amoniak.

Zgodnie z obecnym wynalazkiem w układzie zamkniętym, w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu – w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego i w obecności mineralizatora wprowadzanego do układu w postaci metalu alkalicznego wyjściowy materiał źródłowy w postaci metalicznego galu najpierw przeprowadza się w polikrystaliczny azotek galu, a następnie tak uzyskany stały materiał źródłowy

stopniowo przeprowadza się do roztworu poprzez rozpuszczenie i poddaje selektywnej krystalizacji na monokrystalicznych zarodkach azotku galu.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym NH_3 , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak KNH_2 . Wykres z Fig. 1 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C, przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy: $S_m \equiv [\text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)] \times 100\%$. W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór KNH_2 w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ równym 0,07. Z wykresu wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Na podstawie stwierdzonych zależności możliwa jest realizacja sposobu według wynalazku, w układzie zamkniętym, bez wyodrębniania produktów pośrednich, co gwarantuje eliminację zanieczyszczenia środowiska reakcji niepożądanymi zanieczyszczeniami chemicznymi, takimi jak tlen i para wodna.

W tym celu górną strefę reaktora, gdzie umieszczony jest materiał źródłowy utrzymuje się w innym reżimie temperaturowym niż dolną strefę reaktora, gdzie umieszczony jest co najmniej jeden monokrystaliczny zarodek krystalizacji.

W wyniku wyróżnienia dwóch stref temperaturowych w reaktorze możliwe jest w pierwszym etapie procesu w górnej strefie reaktora przeprowadzenie reakcji metalicznego galu z nadkrytycznym roztworem amoniakalnym. Utrzymywanie w górnej strefie reaktora wyższej temperatury niż temperatura w dolnej strefie ogranicza konwekcję, co pozwala na lokalne przereagowanie metalicznego galu, stanowiącego wyjściowy materiał źródłowy, do krystalicznego azotku galu o korzystniejszej charakterystyce rozpuszczalności w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego niż metaliczny gal, a równocześnie na ograniczenie rozpuszczania zarodków krystalizacji umieszczonych (od początku procesu) w dolnej strefie temperaturowej.

Drugi etap sposobu według wynalazku rozpoczyna się po stosunkowo szybkim odwróceniu gradientu temperatury w wyniku podwyższenia temperatury w dolnej strefie do temperatury wyższej niż temperatura w górnej strefie reaktora w końcowej fazie pierwszego etapu, z ewentualnym niewielkim obniżeniem temperatury w górnej strefie.

W szczególności, ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności GaN w środowisku reakcji oznacza, że w wyniku odwrócenia gradientu temperatury w układzie można wymusić transport chemiczny azotku galu z górnej strefy reaktora o niższej temperaturze – stanowiącej w drugim etapie procesu strefę rozpuszczania krystalicznego azotku galu stanowiącego materiał źródłowy, do dolnej strefy o wyższej temperaturze – stanowiącej w tym etapie strefę krystalizacji.

Zastosowanie polikrystalicznego azotku galu jako materiału źródłowego w procesie rekrytalizacji GaN (drugi etap procesu) jest korzystne ze względu na to, że z powodzeniem może on zastąpić stosunkowo drogi i trudno osiągalny materiał źródłowy w formie monokrystalicznych płytek (np. z metody HVPE). Materiały polikrystaliczne mają tę wadę, że stosunkowo trudno je oczyścić z zaadsorbowanych zanieczyszczeń. Sposób według wynalazku eliminuje tę niedogodność, gdyż etap wytwarzania polikrystalicznego GaN (etap pierwszy) oraz etap rekrytalizacji (etap drugi) są w nim realizowane w ramach jednego ciągłego procesu w układzie zamkniętym, a więc przy maksymalnym wyeliminowaniu zanieczyszczeń. W sposobie według wynalazku kluczowe jest prowadzenie go w ten sposób, by zarodki nie rozpuściły się podczas pierwszego etapu procesu bądź też rozpuściły się w zaniedbywalnym stopniu. Takie niewielkie rozpuszczenie zarodków może przynieść nawet pozytywne skutki, gdyż dodatkowo oczyszcza ich powierzchnię.

Zarodki do stosowania w sposobie według wynalazku mogą być wytworzone dowolnym sposobem. Korzystnie stosuje się kryształy GaN wytworzone metodą HVPE, umożliwiającą uzyskiwanie monokryształów GaN w postaci płytek o stosunkowo dużej powierzchni. Stosując takie zarodki uzyskuje się sposobem według wynalazku objętościowe monokryształy azotku galu o bardzo niskiej gęstości dyslokacji, a jednocześnie o dużej grubości. Materiał wytworzony sposobem według wynalazku jest doskonałym materiałem na podłoża do epitaksjalnego nakładania warstw półprzewodnikowych. Jednocześnie, może być on wykorzystywany do przygotowywania zarodków do kolejnych procesów prowadzonych sposobem według wynalazku.

Jako mineralizator stosowane mogą być metale alkaliczne, ich związki, zwłaszcza zawierające azot i wodór oraz ich mieszaniny. Metale alkaliczne mogą być wybrane spośród Li, Na, K, Rb i Cs, zaś ich związki mogą być wybrane spośród wodorków, amidków, imidków, amido-imidków, azotków oraz azydków.

Środowisko nadkrytycznego roztworu amoniakalnego z dodatkiem jonów metali alkalicznych, stosowane w sposobie według wynalazku może zawierać także jony innych metali oraz rozpuszczalne formy innych pierwiastków, wprowadzanych intencjonalnie w celu modyfikacji właściwości wytwarzanego monokrystalicznego azotku galu. Jednakże, środowisko to zawiera również przypadkowe zanieczyszczenia wprowadzane z materiałami wyjściowymi oraz uwalniane do tego środowiska w trakcie procesu z elementów stosowanej aparatury. Ograniczenie zawartości przypadkowych zanieczyszczeń jest możliwe w sposobie według wynalazku poprzez stosowanie reagentów o bardzo wysokiej czystości, a nawet dodatkowo oczyszczanych na potrzeby procesu według wynalazku. Zanieczyszczenia pochodzące z aparatury podlegają także kontroli poprzez dobór materiałów konstrukcyjnych, zgodnie z zasadami znanymi biegłym w sztuce.

W korzystnym przykładzie realizacji obecnego wynalazku, zilustrowanym na rysunku Fig. 2 po przeprowadzeniu roztworu amoniakalnego w stan nadkrytyczny, w pierwszym etapie w górnej strefie - stanowiącej strefę rozpuszczania, autoklawu przedstawionego w uproszczeniu na rysunku Fig. 4 (i bardziej szczegółowo opisanego w dalszej części opisu wynalazku) temperaturę doprowadza się do poziomu 450°C utrzymuje się tę temperaturę przez zadany okres czasu. Jednocześnie w drugiej strefie autoklawu - stanowiącej strefę krystalizacji, utrzymuje się temperaturę na poziomie około 250°C . W tych warunkach w strefie rozpuszczania metaliczny gal przechodzi w polikrystaliczny azotek galu, zaś rozpuszczanie zarodków w strefie rozpuszczania zachodzi z zanedbywalną szybkością.

W omawianym przykładzie realizacji wynalazku pierwszy etap procesu prowadzi się aż do zasadniczo całkowitego przereagowania metalicznego galu z wytworzeniem krystalicznego GaN, albo dłużej. W tych warunkach GaN wytworzony w strefie rozpuszczania ma postać polikrystaliczną i cechuje się rozwiniętą powierzchnią.

Następnie, po około 3 dniach rozpoczyna się szybkie ogrzewanie strefy krystalizacji do temperatury przewyższającej temperaturę strefy rozpuszczania, którą utrzymuje się zasadniczo na takim samym poziomie jak pod koniec pierwszego etapu.

W tych warunkach - po wytworzeniu różnicy temperatur między strefami i gradientu temperatury odwróconego w stosunku do gradientu temperatury utrzymywanego w pierwszym etapie procesu - w strefie rozpuszczania prowadzi się rozpuszczanie materiału źródłowego, a w wyniku konwekcji wymusza się międzystrefowy transport chemiczny i osiągając stan przesycenia nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem GaN w strefie krystalizacji prowadzi się krystalizację GaN na zarodkach.

Zgodnie z wynalazkiem wartość różnicy temperatur pomiędzy strefami w drugim etapie może się zmieniać w szerokich granicach i korzystnie wynosi od kilku do stu kilkudziesięciu stopni Celsjusza. Dodatkowo, zgodnie z wynalazkiem różnicę temperatur między strefami można zmieniać w trakcie procesu. W ten sposób można regulować szybkość wzrostu oraz jakość wytwarzanego objętościowego monokrystalicznego azotku galu.

Sposób według wynalazku może być realizowany z pewnymi modyfikacjami.

I tak, w innym przykładzie realizacji obecnego wynalazku, zilustrowanym na rysunku Fig. 3, modyfikacja polega na tym, że drugi etap można rozpocząć przed zakończeniem pierwszego etapu, to znaczy gdy część metalicznego galu nie zdążyła jeszcze przereagować z nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym w obecności mineralizatora, z wytworzeniem polikrystalicznego azotku galu. W tym przykładzie realizacji wynalazku, ogrzewanie strefy

krystalizacji autoklawu rozpoczyna się wkrótce po osiągnięciu w strefie rozpuszczania stałej temperatury na poziomie około 450°C tak, że zapoczątkowuje się międzystrefowy transport chemiczny gdy większość metalicznego galu została przeprowadzona w polikrystaliczny azotek galu, lecz jeszcze przez pewien czas trwa reakcja przechodzenia metalicznego galu do roztworu. W pozostałym zakresie, omawiany przykład realizacji wynalazku nie odbiega od wcześniej opisanego.

Sposób według obecnego wynalazku może być realizowany w reaktorach o różnych konstrukcjach. W poniższych przykładach użyto autoklawu 1 przedstawionego schematycznie na rysunku Fig. 4. Autoklaw 1 zaopatrzony w instalację 2 w formie przegrody wyposażony jest w dwa piece 3 i 4 zaopatrzone w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6. Instalacja 2, może być wykonana w formie przegrody poziomej lub przegród poziomych 7 z centralnym i/lub obwodowym otwarciem, rozdzielającej w autoklawie 1 górną strefę rozpuszczania 8 i dolną strefę krystalizacji 9, przy czym wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, może być ustalana na piecach 3 i 4 za pomocą urządzenia sterowniczego (nie uwidocznionego na rysunku). W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 8 jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 7 i w tej strefie umieszczany jest materiał źródłowy 10. Natomiast strefa krystalizacji 9 jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 7. W strefie tej osadzony jest co najmniej jeden zarodek 11, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego.

Objętościowy monokrystaliczny azotek galu wytwarzany sposobem według wynalazku cechuje się bardzo niską gęstością dyslokacji. Może on zawierać metale alkaliczne w ilości około 0,1 ppm lub wyższej niż 0,1 ppm - ponad 1,0 ppm, a nawet ponad 10 ppm metali alkalicznych. Ustalono, że jeszcze przy zawartości metali alkalicznych na poziomie 500 ppm eksploatacyjne parametry objętościowego monokrystalicznego azotku galu wytworzonego sposobem według wynalazku są zadowalające. Ponadto, niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Profile SIMS (secondary Ion Mass Spectroscopy) dla próbki produktu otrzymanego bezpośrednio sposobem według wynalazku wykazują obecności metali alkalicznych na poziomie ok. 10^6 zliczeń/s, co wskazuje na zawartość potasu rzędu około 500 ppm. Ponadto, niektóre metale przejściowe (Fe, Cr, Ni, Co, Ti), obecne w środowisku reakcji, dają mierzalny sygnał, przynajmniej w warstwie przypowierzchniowej. Dla porównania, analogiczne profile dla kryształu zarodkowego GaN wytworzonego metodą HVPE wskazują na obecność potasu na poziomie jedynie około 1 ppm. Z kolei profile metali przejściowych są na poziomie szumów, co świadczy o bardzo małej zawartości tych pierwiastków w kryształach zarodkowym HVPE.

Poniższe przykłady bliżej ilustrują obecny wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I.

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości $36,2 \text{ cm}^3$ w strefie rozpuszczania umieszczono jako materiał źródłowy $3,16 \text{ g}$ (ok. 45 mmol) metalicznego galu o czystości 6N , zaś w strefie krystalizacji umieszczono trzy kryształy zarodkowe w postaci azotku galu otrzymanego metodą HVPE o grubości około $200 \mu\text{m}$ każdy oraz całkowitym polu powierzchni $3,6 \text{ cm}^2$. Do autoklawu wprowadzono również $1,36 \text{ g}$ (ok. 59 mmol) metalicznego sodu o czystości 4N . Następnie autoklaw napełniono amoniakiem (5N) w ilości $15,4 \text{ g}$, zamknięto i wprowadzono do zestawu pieców.

Poprzez powolne grzanie ($0,4^\circ\text{C}/\text{min}$) temperaturę w strefie rozpuszczania podniesiono do 450°C , jednocześnie utrzymując temperaturę w strefie krystalizacji na poziomie 250°C . Temperatura 450°C w strefie rozpuszczania została osiągnięta po upływie około 1 dnia (Fig. 2). Po upływie 3 dni, po których nastąpiło częściowe przeprowadzenie galu do roztworu oraz całkowite przereagowanie nierozpuszczonego galu do polikrystalicznego GaN, temperaturę strefy krystalizacji szybko (ok. $2^\circ\text{C}/\text{min}$) podniesiono do 500°C , przy czym ciśnienie wewnątrz autoklawu wyniosło około 260 MPa . W tych warunkach (drugi etap sposobu) utrzymywano autoklaw przez następne 8 dni (Fig. 2). W wyniku procesu nastąpiło częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego (tj. polikrystalicznego GaN) w strefie rozpuszczania oraz krystalizacja azotku galu na zarodkach w formie obustronnych monokrystalicznych warstw o łącznej grubości około $220 \mu\text{m}$.

Przykład II

Postępowano jak w przykładzie I, z tą jedynie różnicą, że zamiast $1,36 \text{ g}$ metalicznego sodu użyto: a) $0,4 \text{ g}$ metalicznego litu (4N), b) $2,3 \text{ g}$ metalicznego potasu (4N) lub c) $0,68 \text{ g}$ metalicznego sodu (4N) d) $1,92 \text{ g}$ azydru sodu (4N) i po 11 dniach procesu uzyskano przyrosty warstwy objętościowego monokrystalicznego azotku galu o grubości, odpowiednio, około a) $70 \mu\text{m}$, b) $200 \mu\text{m}$, c) $360 \mu\text{m}$ i d) $400 \mu\text{m}$.

Przykład III

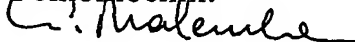
Postępowano jak w przykładzie I, z tą jedynie różnicą że ogrzewanie – początek drugiego etapu, strefy krystalizacji (z szybkością ok. $2^\circ\text{C}/\text{min}$) rozpoczęto w chwili, gdy strefa rozpuszczania osiągnęła docelową temperaturę 450°C , to jest po upływie ok. 4 godzin od początku procesu (Fig. 3). Po kolejnych kilku godzinach temperatura w strefie krystalizacji osiągnęła 500°C . W tym stanie (tj. 450°C w strefie rozpuszczania i 500°C w strefie krystalizacji) układ pozostał do końca procesu. Po 8 dniach uzyskano podobny jak w przykładzie I przyrost warstwy monokrystalicznego azotku galu.

Otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek galu, za względu na dobrą jakość krystaliczną, może być stosowany jako materiał podłożowy dla optoelektronicznych urządzeń półprzewodnikowych opartych na azotkach, w szczególności dla diod laserowych.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal z materiału źródłowego zawierającego gal, w środowisku rozpuszczalnika amoniakalnego w stanie nadkrytycznym, z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że metaliczny gal stosuje się jako materiał źródłowy, pierwiastki grupy I i/lub ich mieszaniny, i/lub ich związki, zwłaszcza zawierające azot i/lub wodór, stosuje się jako mineralizator, a mineralizator wraz z amoniakiem pełni rolę rozpuszczalnika amoniakalnego i po przeprowadzeniu rozpuszczalnika w stan nadkrytyczny, w układzie zamkniętym w pierwszym etapie przeprowadza się materiał źródłowy z postaci metalicznej w polikrystaliczny azotek galu, a następnie w drugim etapie stopniowo rozpuszczając materiał źródłowy prowadzi się krystalizację azotku galu na co najmniej jednym zarodku w temperaturze wyższej i/lub przy ciśnieniu niższym niż przy rozpuszczaniu materiału źródłowego, otrzymując objętościowy monokrystaliczny azotek galu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w układzie zamkniętym, w każdym etapie procesu wyodrębnia się dwie strefy temperaturowe, przy czym w strefie rozpuszczania umieszcza się materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji co najmniej jeden zarodek.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że strefa rozpuszczania usytuowana jest wyżej niż strefa krystalizacji.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, znamienny tym, że w pierwszym etapie ogranicza się konwekcję i transport chemiczny między obu strefami oraz ogranicza się stopień nasycenia roztworu nadkrytycznego w rozpuszczalne związki galu.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że ograniczenie stopnia nasycenia roztworu nadkrytycznego w rozpuszczalne związki galu realizuje się dobierając stopień otwarcia tygli z metalicznym galem, umieszczonych w strefie rozpuszczania.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pierwszym etapie procesu utrzymuje się w strefie rozpuszczania temperaturę wyższą niż w strefie

- krystalizacji, a w drugim etapie temperaturę w strefie krystalizacji podwyższa się do wartości wyższej niż temperatura w strefie rozpuszczania.
7. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że szybkość wzrostu temperatury w strefie rozpuszczania na początku pierwszego etapu jest wyższa niż $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a następnie w pierwszym etapie utrzymuje się w strefie rozpuszczania temperaturę na poziomie powyżej 350°C , korzystnie powyżej 400°C .
 8. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że w pierwszym etapie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której zarodki nie ulegają rozpuszczaniu lub ulegają rozpuszczeniu w niewielkim stopniu.
 9. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że w pierwszym etapie w strefie krystalizacji temperatura jest nie wyższa niż 350°C , korzystnie nie wyższa niż 300°C , najkorzystniej nie wyższa niż 250°C .
 10. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3 znamieny tym, że na początku drugiego etapu szybko odwraca się gradient temperatury między strefami i w drugim etapie wymusza się konwekcję oraz transport masy między strefami.
 11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że szybkość wzrostu temperatury w strefie krystalizacji na początku drugiego etapu jest wyższa niż $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a po osiągnięciu stanu przesycenia roztworu nadkrytycznego w strefie krystalizacji względem rozpuszczalnych form galu utrzymuje się temperaturę w strefie krystalizacji na ustalonym poziomie.
 12. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że w momencie rozpoczęcia drugiego etapu pierwszy etap nie jest jeszcze zakończony.
 13. Sposób według zastrz. 10, znamieny tym, że w drugim etapie w strefie rozpuszczania utrzymuje się temperaturę niższą niż temperatura w strefie krystalizacji.
 14. Sposób według zastrz. 13, znamieny tym, że w drugim etapie temperatura w strefie krystalizacji jest nie niższa niż 350°C , korzystnie nie niższa niż 400°C , a najkorzystniej wynosi od 500 do 550°C .
 15. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że
 - do autoklawu wprowadza się mineralizator, a następnie w jednej strefie autoklawu umieszcza się metaliczny gal jako materiał źródłowy, a w strefie krystalizacji autoklawu umieszcza się co najmniej jeden zarodek, po czym wprowadza się do autoklawu amoniak,
 - następnie, w pierwszym etapie rozpuszczalnik przeprowadza się w stan nadkrytyczny, przy czym różnicuje się temperaturę w obu strefach autoklawu w taki sposób, że w strefie rozpuszczania stopniowo i selektywnie podwyższa się temperaturę powodując co najmniej częściową

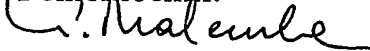
reakcję pomiędzy metaliczny galem i nadkrytycznym rozpuszczalnikiem, a jednocześnie w strefie krystalizacji utrzymuje się temperaturę, w której rozpuszczanie zarodka/zarodków zachodzi w niewielkim stopniu,

- następnie w strefie rozpuszczania podwyższa się temperaturę do wartości, w której wytwarza się w strefie rozpuszczania polikrystaliczną formę azotku galu, utrzymując nadal w strefie krystalizacji temperaturę, w której zarodki rozpuszczają się z zanedbywalną szybkością,
- po przynajmniej częściowym uzyskaniu polikrystalicznego azotku galu w strefie rozpuszczania, wymusza się transport chemiczny pomiędzy strefami poprzez szybkie podwyższenie średniej temperatury strefy krystalizacji do wartości wyższej niż średnia temperatura w strefie rozpuszczania i prowadzi się rekrystalizację GaN na zarodku/zarodkach.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:


Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

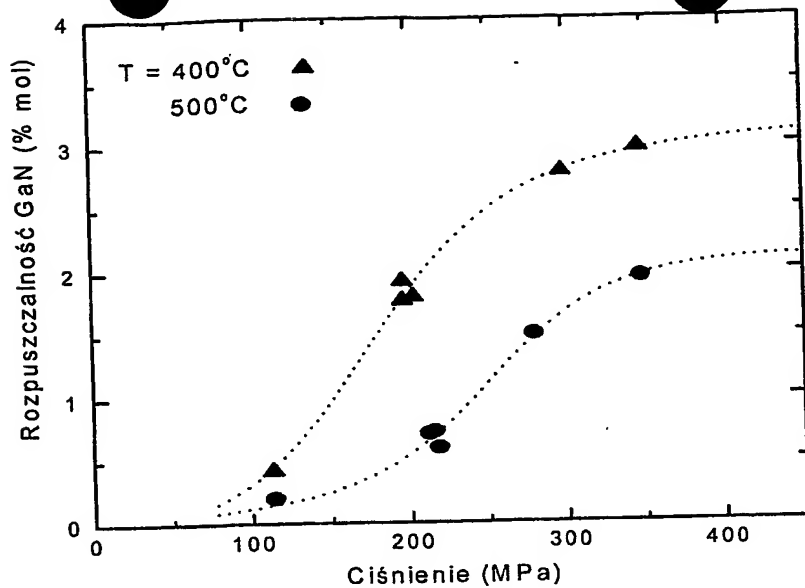


Fig. 1

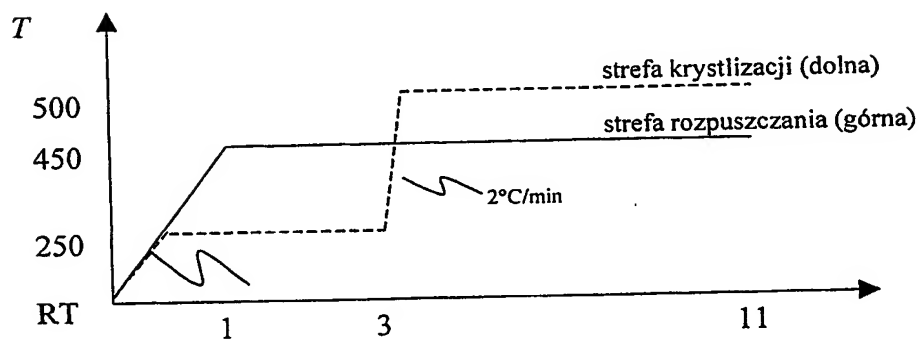


Fig. 2

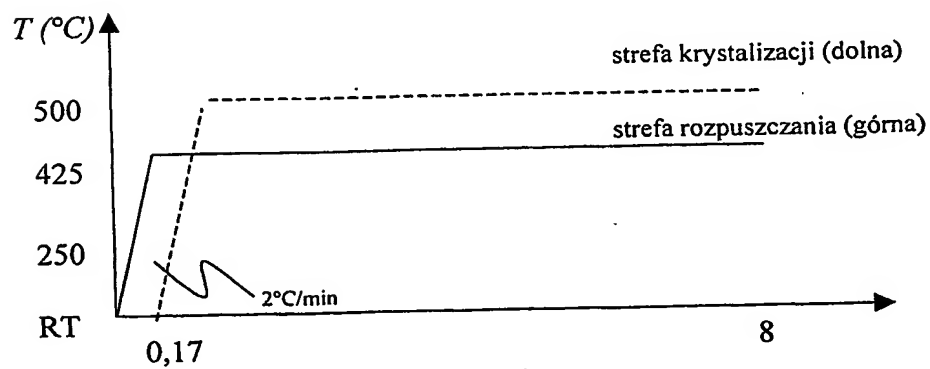


Fig. 3

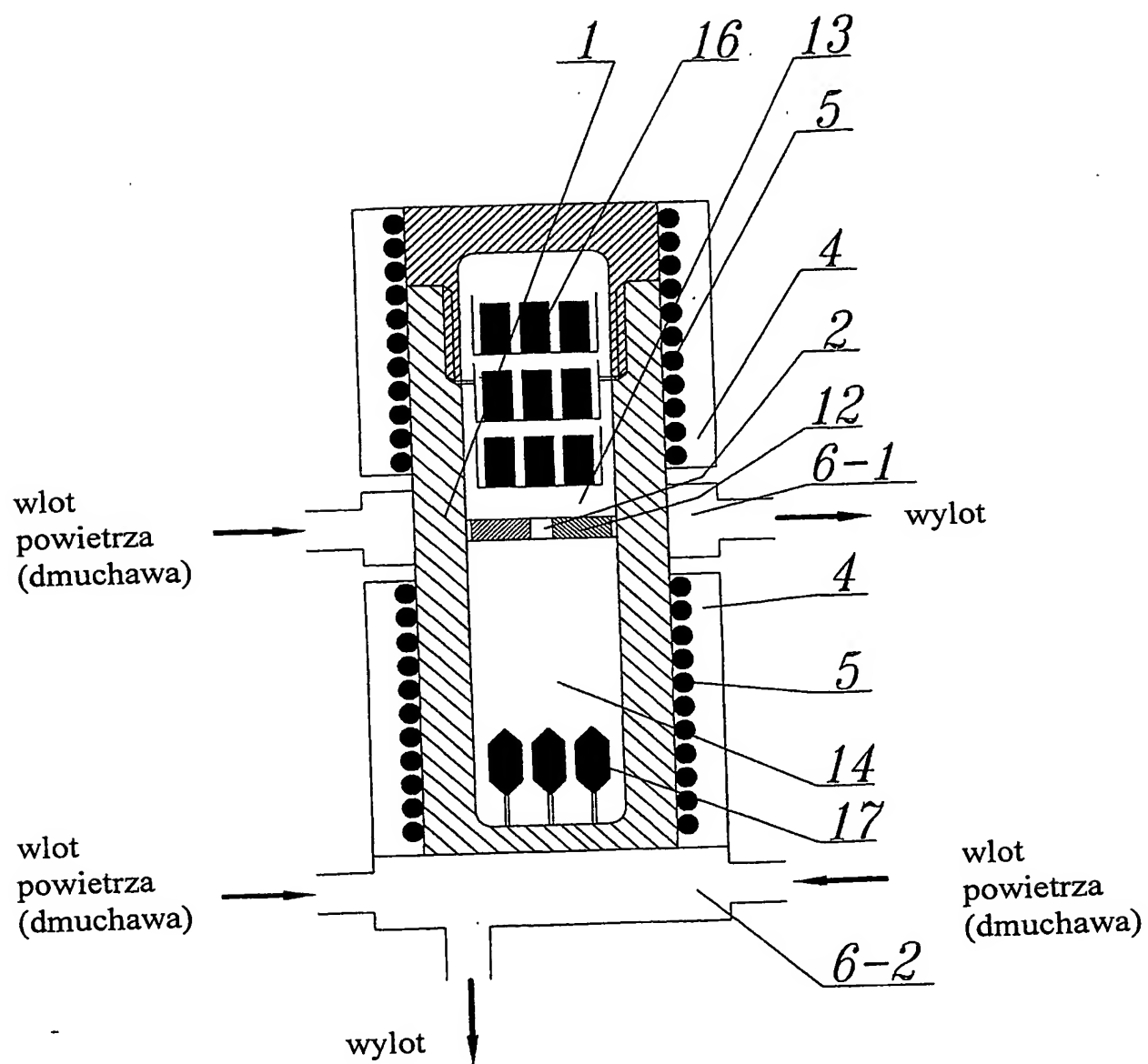


Fig. 4

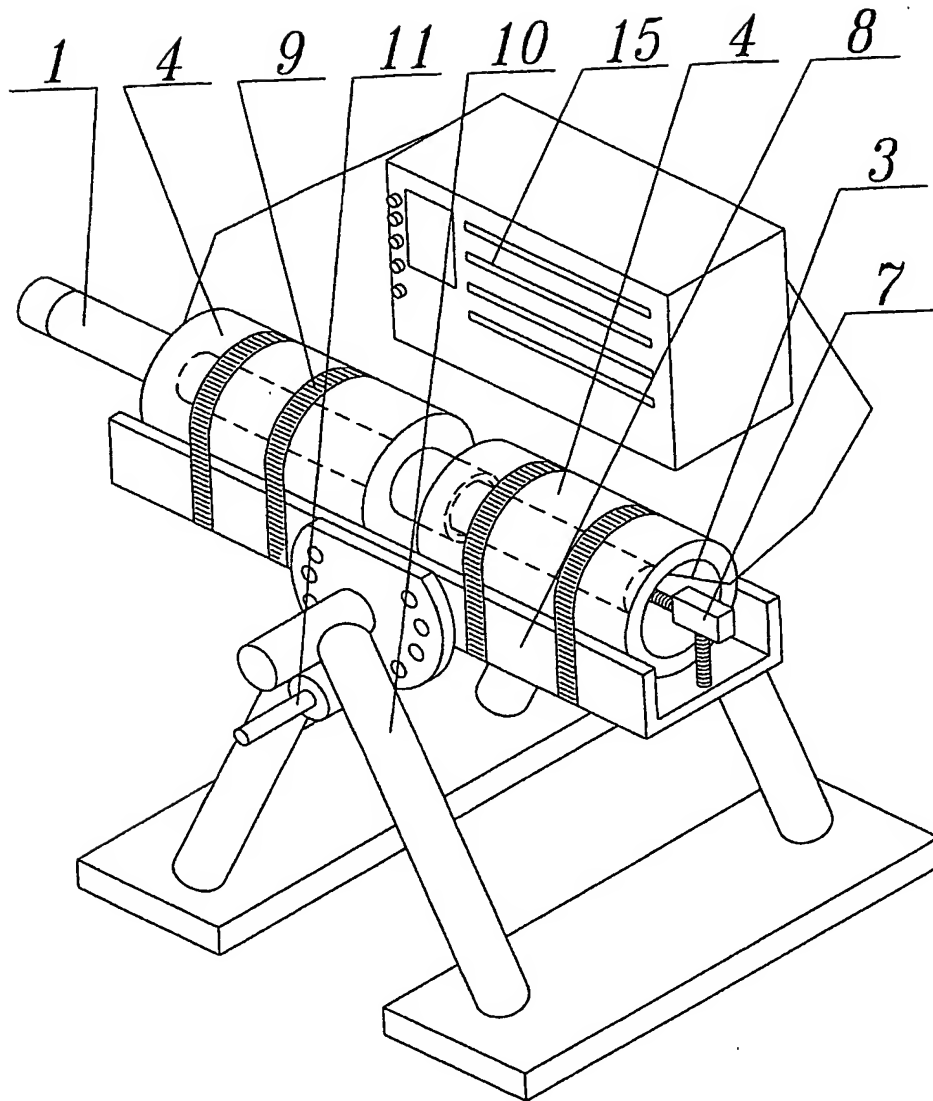


Fig. 5

WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożo
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.